

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

540,510
Rec'd PCT/PTO 23 JUN 2005

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juli 2004 (15.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/058855 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 65/20

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl,
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014790

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Dezember 2003 (21.12.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 61 484.9 23. Dezember 2002 (23.12.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHLITTER,
Stephan [DE/DE]; Mainstr. 2, 67117 Limburgerhof (DE).
HAUBNER, Martin [DE/DE]; Jenaer Str. 10, 69124
Eppelheim (DE). ZEHNER, Peter [DE/DE]; Erich-Käst-
ner-Str. 15, 67071 Ludwigshafen (DE). HESSE, Michael
[DE/DE]; Weinbiestrasse 10, 67549 Worms (DE). WECK,
Alexander [DE/DE]; Buttstädter Strasse 9, 67251 Frein-
sheim (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, 67098
Bad Dürkheim (DE). GRASSLER, Thomas [DE/DE];
Landauer Str. 8, 67117 Limburgerhof (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE POLYMERIZATION OF CYCLIC ETHERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR POLYMERISATION CYCLISCHER ETHER

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polytetrahydrofuran, polytetrahydrofuran copolymer, polytetrahydrofuran diester, or polytetrahydrofuran monoester by polymerizing tetrahydrofuran in the presence of at least one telogen and/or comonomer and an acid heterogeneous catalyst based on activated layered silicates or mixed metal oxides in a fluidized bed.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymer, -Diester oder -Monoester durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers und eines sauren heterogenen Katalysators auf Basis aktivierter Schichtsilikate oder gemischter Metalloxide in einem Fließbett.

WO 2004/058855 A1

Verfahren zur Polymerisation cyclischer Ether

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur ringöffnenden Polymerisation cyclischer Ether, insbesondere von Tetrahydrofuran und Tetrahydrofuran-Derivaten, in Gegenwart eines heterogenen anorganischen Katalysators, vorzugsweise auf Basis aktivierter Schichtsilikate oder gemischter Metalloxide. Der Katalysator ist als Fließbett angeordnet.

Polytetrahydrofuran (im folgenden „PTHF“), auch Polyoxybutylenglykol genannt, ist in der Kunststoff- und Kunstfaserindustrie ein vielseitiges Zwischenprodukt und wird unter anderem als Diolkomponente zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren verwendet. Daneben ist es –wie auch manche seiner Derivate– in vielen Anwendungsfällen ein wertvoller Hilfsstoff, z. B. als Dispergiermittel oder beim Entfärben („Deinken“) von Altpapier.

PTHF wird technisch üblicherweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (im folgenden „THF“) an geeigneten Katalysatoren hergestellt, wobei zwischen dem sogenannten einstufigen und dem zweistufigen Verfahren unterschieden wird. Die Darstellung erfolgt in Gegenwart von Reagenzien, deren Zugabe die Steuerung der Kettenlänge der Polymerketten und so die Einstellung des mittleren Molekulargewichts ermöglicht (Kettenabbruchreagenzien oder „Telogene“). Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Durch Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an einem Ende oder beiden Enden der Polymerkette eingeführt werden.

So können z.B. durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester von PTHF hergestellt werden. Erst durch anschließende Verseifung oder Umesterung entsteht PTHF selbst. Daher wird diese Herstellung als zweistufiges PTHF-Verfahren bezeichnet.

Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette von PTHF eingebaut. Sie haben nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern sind gleichzeitig ein Comonomer. Beispiele für solche Comonomere/ Telogene sind Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen, vorzugsweise Dialkohole. Dies können beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares PTHF sein.

Weiterhin sind als Comonomere cyclische Ether, vorzugsweise drei-, vier- und fünfgliedrige Ringe, wie 1,2-Alkylenoxide, z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid, Oxetan, substituierte Oxetane, wie 3,3-Dimethyloxetan, sowie THF-Derivate wie z.B. 3-Methyltetrahydrofuran, 3,3-Dimethyltetrahydrofuran oder 3,4-Dimethyltetrahydrofuran geeignet.

Die Verwendung solcher Comonomere/Telogene führt mit Ausnahme von Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren - im folgenden THF-Copolymere genannt- und ermöglicht es auf diese Weise, PTHF chemisch zu modifizieren.

Technisch lässt sich PTHF einstufig durch THF-Polymerisation mit Wasser, 1,4-Butandiol oder niedermolekularem PTHF als Telogen an sauren Katalysatoren herstellen. Als Katalysatoren sind sowohl homogene, im Reaktionssystem gelöste Systeme als auch heterogene, d.h. weitgehend ungelöste Systeme, bekannt. Nachteilig sind jedoch die relativ geringen THF-Umsätze, die vor allem bei der Synthese von PTHF des Molekulargewichts 650 bis 3000 erreicht werden.

Großtechnisch werden überwiegend die oben erwähnten zweistufigen Verfahren durchgeführt, bei denen THF, häufig in Gegenwart saurer Katalysatoren, zunächst zu den entsprechenden Polytetrahydrofuran-Estern polymerisiert und anschließend zu PTHF hydrolysiert wird. Üblicherweise werden bei dieser Form der THF-Polymerisation höhere THF-Umsätze als bei einstufigen Verfahren erzielt. Häufig geschieht die Umsetzung in Gegenwart von Fluorsulfonsäure als Katalysator. Vorteilhaft ist vor allem die THF-Polymerisation in Gegenwart saurer Katalysatoren unter Zusatz von Carbonsäureanhydriden. Beispielsweise werden mit Acetanhydrid PTHF-Diacetate und durch die anschließende Umesterung dieser Diacetate mit Methanol PTHF und als Nebenprodukt Methylacetat erhalten. Die Umesterung geschieht vorzugsweise basenkatalysiert.

Die Herstellung von PTHF durch THF-Polymerisation in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden, Wasser, 1,4-Butandiol und/oder niedermolekularem PTHF bzw. die analoge Herstellung von THF-Copolymeren mit cyclischen Ethern als Comonomeren an festen sauren Katalysatoren ist bekannt.

Katalysatoren auf Basis von Bleicherden sind z.B. in DE-A 12 26 560 beschrieben.

Weiterhin sind Katalysatoren auf Basis gemischter Metalloxide für die Polymerisation von THF bekannt. So offenbart die JP-A 04-306228 die Polymerisation von THF in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrids an einem gemischten Metalloxid bestehend aus Metalloxiden der Formel M_xO_y mit ganzzahligen x und y im Bereich 1 bis 3. Genannt werden als Beispiele $Al_2O_3-SiO_2$, SiO_2-TiO_2 , SiO_2-ZrO_2 und TiO_2-ZrO_2 .

Die US 5,208,385 offenbart Katalysatoren auf Basis amorpher Silicium/Aluminium-Mischoxide. Auch Mischoxide auf Basis SnO_2/SiO_2 , Ga_2O_3/SiO_2 , Fe_2O_3/SiO_2 , In_2O_3/SiO_2 , Ta_2O_5/SiO_2 und HfO_2/SiO_2 sind bekannt. Die vorgenannten Katalysatoren werden vorzugsweise durch Copräzipitation/Sol-Gel-Methoden hergestellt.

Trägerkatalysatoren sind in der DE-A 44 336 06 offenbart, wobei Wolfram- oder Molybdänoxide auf z.B. ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2 , Y_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 oder ZnO

aufgebracht werden. Weiterhin werden $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren empfohlen, bei denen der Träger eine Alkalimetall-Konzentration $< 5000\text{ppm}$ aufweist.

Katalysatoren auf Basis saurer Ionentauscher sind in US 4,120,903 für die Polymerisation von THF, insbesondere alpha-Fluorsulfonsäure enthaltende Polymere (beispielsweise Nafion[®]), in Gegenwart von Essigsäureanhydrid beschrieben. Weiterhin sind Katalysatoren, die ein Metall und Perfluoralkylsulfonsäure-Anionen enthalten, für die THF-Polymerisation geeignet.

Daneben sind als Polymerisationskatalysatoren noch weitere gegebenenfalls aktivierte Tonmineralien bekannt, offenbart beispielsweise in der WO 94/05719, WO 96/23833, WO 98/51729, WO 99/12992 und DE-A 195 13 493. Auch Zeolithe sind als Katalysatoren geeignet und werden beispielsweise in DE-A 43 16 138 beschrieben. Schließlich sind noch sulfatisierte Zirkonoxide, sulfatisierte Aluminiumoxide, geträgerte Heteropolysäuren und geträgertes Ammoniumbifluorid ($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ oder Antimonpentafluorid) als geeignete Polymerisationskatalysatoren bekannt.

Der Stand der Technik beschreibt zudem verschiedene Varianten, den Katalysator einzusetzen.

In der DE-A-28 01 578 wird ein Verfahren zur Herstellung von PTHF-Diacetaten aus THF in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und einer Bleicherde mit einem Wassergehalt $< 3\text{Gew.}\%$ als Katalysator beschrieben. Die DE-A-29 16 653 beschreibt ein entsprechendes Verfahren an Katalysator-Formkörpern, die in einem Festbett angeordnet sind.

Die US 4,163,115 beschreibt die Herstellung von PTHF an perfluorierten sauren Ionenaustauscherharzen als Katalysator. Es wird in der Beschreibung auch die Möglichkeit erwähnt, den Katalysator durch den Feedstrom zu suspendieren.

In der JP-A2 11292958 wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von PTHF in Gegenwart von Essigsäureanhydrid beschrieben, bei dem der Katalysator in Suspension

eingesetzt und kontinuierlich abfiltriert wird; als Katalysatoren werden in den Beispielen Bleicherden und gemischte Metalloxide des Typs Zirkonoxid auf Siliciumdioxid beschrieben. Die JP-A2-2001220439 offenbart besonders geeignete Filtrations-einrichtungen für diese Verfahrensweise.

Die US 4,228,272 beschreibt einen Prozess zur Herstellung von PTHF-Copolymeren in Suspensionsfahrweise. Als Katalysator kommt säureaktivierter Montmorillonit zum Einsatz, die Reaktion wird in Rührkesseln durchgeführt und der in Suspension vorliegende Katalysator durch Filter oder Siebe im Reaktor zurückgehalten.

In der DE-A 100 32 266 ist ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von PTHF in Gegenwart saurer heterogener Katalysatoren beschrieben. Das Verfahren wird vorzugsweise in Festbettfahrweise durchgeführt.

Die US 4,658,065 offenbart ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen (u.a. PTHF-Copolymere) an Heteropolysäuren als Katalysatoren. Die Reaktion wird vorzugsweise in einem System aus mehreren Flüssigphasen durchgeführt. Erwähnt ist auch, dass geträgerte Heteropolysäuren (Träger z.B. Aktivkohle) in einem Fest- oder Fliessbettreaktor eingesetzt werden können.

In der US 6,313,262 wird PTHF einstufig an Mischungen aus Heteropolysäuren und anorganischen Oxiden hergestellt. In den Ansprüchen wird die Polymerisation im Fliessbett, Festbett oder in einem gerührten Reaktor beansprucht. Dies wird dabei nicht von der Beschreibung gestützt, in der nur Festbetten und Rührreaktoren genannt sind.

Bei den Verfahren gemäss dem Stand der Technik müssen generell bei der Durchführung in Festbettreaktoren sehr große Reaktorvolumina und/oder sehr lange Reaktionszeiten in Kauf genommen werden, da die Produktivität von Katalysatorformkörpern relativ gering ist. Zudem ist der Austausch verbrauchter Katalysatoren mit erheblichem Aufwand verbunden und erfordert lange Stillstandszeiten.

Um die Aktivität der Katalysatoren bestmöglich zu nutzen, werden auch kleine Katalysatorpartikel bis hin zu Pulvern eingesetzt, die im Reaktionsmedium suspendiert werden. Die Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsmedium erfordert hier jedoch einen großen technischen Aufwand.

Die Wirtschaftlichkeit eines heterogen-katalysierten Verfahrens zur Polymerisation cyclischer Ether, insbesondere von THF, hängt jedoch entscheidend von der Produktivität des Katalysators, seiner leichten Abtrennbarkeit aus dem Reaktionsmedium und einer hohen Anlagenverfügbarkeit ab. Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für Polymerisation cyclischer Ether, insbesondere THF, bereitzustellen, welches die einfache Herstellung der entsprechenden Polyoxyalkylenglykole ermöglicht und die Nachteile der Verfahren nach dem Stand der Technik vermeidet. Dabei ist es besonders gewünscht, dass eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute bei einfacher Katalysatorabtrennung und einfachem Katalysatoraustausch ermöglicht wird. Insbesondere soll das Verfahren die Herstellung von Polytetrahydrofuran sowie Polytetrahydrofuran-Copolymeren, -Diestern oder -Monoestern gestatten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymer, -Diester oder -Monoester durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers und eines sauren heterogenen Katalysators auf Basis aktivierter Schichtsilikate oder gemischter Metalloxide in einem Fliessbett-Reaktor.

Die Katalysatorpartikel werden dabei erfindungsgemäß vorzugsweise durch das Durchströmen mit Reaktionsmedium auf eine bestimmte Weise fluidisiert.

Bei einer Ausführungsform der Erfindung wird die Fluidisierung derart durchgeführt, dass eine Ausbildung eines expandierten Flüssigkeits-Feststoff-Fließbetts erzielt wird. Diese geht einher mit einer deutlichen Ausdehnung des Katalysatorbetts, einer entsprechenden Zunahme des Lückenvolumens zwischen den Katalysatorpartikeln und einer deutlichen Rückvermischung der Katalysatorpartikel.

In einer anderen Ausführungsform wird die Fluidisierung derart durchgeführt, dass die Ausdehnung des Katalysatorbetts und die Zunahme des Lückenvolumens zwischen den Katalysatorpartikeln gering bleibt. Damit erhalten die Katalysatorpartikel eine gewisse Beweglichkeit. Es soll jedoch dabei keine makroskopische Durchmischung des Katalysatorbetts eintreten. Dies wird durch eine Fluidisierung des Katalysatorbetts am Lockerungspunkt erreicht. Bei einem Fliessbett jenseits des Lockerungspunktes – etwa bei einem expandierten Fliessbett – tritt eine makroskopische Vermischung ein.

In beiden Ausführungsformen wird die Fluidisierung des Katalysators so durchgeführt, dass keine größeren Mengen an Katalysator aus dem Polymerisationsreaktor ausgetragen werden. Erreicht wird dieses Verhalten durch eine geeignet gewählte Durchströmung des Katalysatorbetts. Die optimale Durchströmung, ausgedrückt beispielsweise durch die Leerrohrgeschwindigkeit, muss an die gewünschte Ausführungsform der Erfindung (expandiertes Fliessbett oder Fliessbett am Lockerungspunkt), die Viskosität und Dichte des Reaktionsmediums sowie die Eigenschaften der Katalysatorpartikel, insbesondere deren Größe, Form, Dichte und Porosität, angepasst werden.

Eine zu geringe Leerrohrgeschwindigkeit führt zu einem Verlust der Fluidisierung. Mit dem Erreichen der für die Minimalfluidisierung notwendigen Leerrohrgeschwindigkeit wird ein dauerndes Lösen und Bilden von Feststoffkontakten erreicht, das für ein Fliessbett am Lockerungspunkt charakteristisch ist. Eine Erhöhung der Leerrohrgeschwindigkeit führt zur einer Vergrößerung des Abstandes zwischen den Partikeln sowie zu einer höheren Beweglichkeit der Partikel und damit zu einer makroskopischen Durchmischung des Katalysatorbetts (expandiertes Fliessbett). Zu hohe Leerrohrgeschwindigkeiten führen schließlich zu einem massiven Austrag von Katalysatorpartikeln mit dem Reaktionsmedium aus dem Reaktor.

Höhere Viskositäten des Reaktionsmediums, kleinere Katalysatorpartikel sowie geringere Dichteunterschiede zwischen Katalysatorpartikel und Reaktionsmedium bedingen geringere Leerrohrgeschwindigkeiten für die erfindungsgemäßen Verfahren und umgekehrt. Die entsprechenden Zusammenhänge sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in P. Zehner, Chem. Eng. Process., 19 (1985), 57-65 beschrieben.

Die optimalen Parameter für das erfindungsgemäße Verfahren am Lockerungspunkt können theoretisch oder experimentell ermittelt werden. Als experimentelles Verfahren zum Auffinden des angestrebten Lockerungspunktes eignet sich die Analyse des Druckverlustes über die Katalysatorschüttung in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit. Bei zu geringen Leerrohrgeschwindigkeiten steigt der Druckverlust mit der Strömungsgeschwindigkeit - entsprechend den Verhältnissen bei einem Festbett - kontinuierlich an; das Bett befindet sich noch nicht im fluidisierten Zustand. Ab dem gesuchten Lockerungspunkt (Minimalfluidisations-Geschwindigkeit) ist der Anstieg des Druckverlusts hingegen deutlich geringer bzw. bleibt konstant.

Ein Maß für das Vorliegen eines Fliessbetts am Lockerungspunkt bzw. expandierten Fliessbettes ist der Expansionsfaktor des Katalysatorbetts, d.h. das Verhältnis des vom fluidisierten Katalysatorbett eingenommenen Volumens zum Volumen des Katalysatorbetts ohne Durchströmung.

Bei einem Fliessbett am Lockerungspunkt liegt dieser Faktor bei $\leq 1,15$; vorzugsweise $< 1,10$ und besonders bevorzugt $< 1,05$. Das Volumen der von Katalysatorpartikeln erfüllten Reaktionszone während der Durchströmung mit Reaktionsmedium ist also um max. 15%, vorzugsweise max. 10%, besonders bevorzugt max. 5% größer ist als im Zustand ohne Durchströmung.

Geeignete Betriebspunkte für das erfindungsgemäße Verfahren unter Ausbildung eines expandierten Fliessbetts liegen bei Leerrohrgeschwindigkeiten deutlich jenseits des Lockerungspunktes. Diese Betriebspunkte führen zu Expansionsfaktoren von 1,01 bis 4; vorzugsweise 1,05 bis 2 und besonders bevorzugt 1,1 bis 1,5 (Verhältnis des vom fluidisierten Katalysatorbett eingenommenen Volumens zum Volumen des Katalysatorbetts ohne Durchströmung). Das Volumen der von Katalysatorpartikeln erfüllten Reaktionszone während der Durchströmung mit Reaktionsmedium ist also um 1 bis 300%, vorzugsweise 5 bis 100%, besonders vorzugsweise 10 bis 50% größer als im Zustand ohne Durchströmung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit einem zur Polymerisation von THF geeigneten sauren heterogenen Katalysatoren auf Basis aktivierter Schichtsilikate oder gemischter Metalloxide betrieben. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Schichtsilikate oder Metalloxid zumindest ein Oxid aus der Gruppe SiO_2 , TiO_2 und/oder ZrO_2 . Mehr bevorzugt sind Systeme auf Basis säureaktivierter Montmorillonite sowie auf Basis von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, WO_x/TiO_2 und WO_x/ZrO_2 . Besonders bevorzugt sind Systeme auf Basis säureaktivierter Montmorillonite sowie auf Basis von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$.

Sämtliche vorstehend genannten Katalysatorsysteme können eines oder mehrere der genannten aktiven Komponenten enthalten.

„ WO_x “ bedeutetet dabei ein Wolframoxid, das verschiedene Stöchiometrien aufweisen kann, die zwischen den Extrema WO_2 und WO_3 schwankt ($x = 2$ bis 3).

Erfindungsgemäß werden von dem Begriff „Katalysatoren auf Basis aktivierter Schichtsilikate oder gemischter Metalloxide“ vorzugsweise keine Zeolithe und keine Heteropolysäuren umfasst, die in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise nicht als Katalysator eingesetzt werden.

Der Polymerisationsreaktor wird je nach Katalysator in Sumpffahrweise oder Rieselfahrweise betrieben. Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren, die im Vergleich zum Reaktionsmedium spezifisch schwerer sind, durchströmt das Reaktionsgemisch den Reaktor von unten nach oben. Bevorzugt ist der Einsatz der Katalysatoren in Sumpffahrweise. Die pyknometrisch bestimmte Dichte der bevorzugten Katalysatortypen liegt bei $1,5$ bis 10 g/cm^3 , vorzugsweise 2 bis 7 g/cm^3 , insbesondere 2 bis 4 g/cm^3 . Die Porosität (Wasseraufnahme) der bevorzugten Katalysatoren liegt bei $0,05$ bis $5 \text{ cm}^3/\text{g}$, vorzugsweise $0,1$ bis $2 \text{ cm}^3/\text{g}$, besonders bevorzugt bei $0,2$ bis $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Der Katalysator kann in Pulverform oder vorzugsweise als Formkörper in die Polymerisationsreaktion eingebracht werden. Die Herstellung von Formkörpern aus pulverförmigen Rohstoffen kann durch dem Fachmann bekannte Methoden wie

beispielsweise Tablettierung, Agglomeration oder Extrusion erfolgen, wie sie u.a. im Handbook of Heterogenous Catalysis, Vol. 1, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1997, S. 414-417 beschrieben sind. Bei der Verformung können dem Fachmann bekannte Hilfsstoffe wie Binder, Schmierstoffe und/oder Lösungsmittel zugesetzt werden. Der Katalysator kann für die Polymerisation z. B. in Form von Zylindern, Strängen, Rippsträngen, Kugeln, Ringen oder Splitt eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Kugeln, kugelhähnliche Formkörper oder Splitt eingesetzt.

Die Teilchengröße des Katalysators kann je nach Reaktionsbedingungen und Katalysatortyp in weiten Grenzen variiert werden. Üblicherweise haben die einzelnen Katalysatorpartikel ein Volumen von $500 \mu\text{m}^3$ bis 5 cm^3 , vorzugsweise von $0,0005 \text{ mm}^3$ bis 1000 mm^3 , mehr bevorzugt von $0,01$ bis 100 mm^3 und insbesondere von $0,1$ bis 30 mm^3 . Die Schüttdichte des Katalysators liegt bei 250 bis 2500 g/l , vorzugsweise bei 400 bis 2000 g/l .

Der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator kann gegebenenfalls vorbehandelt werden. Als Vorbehandlung kommen beispielsweise das Trocknen mit auf 80 bis 200°C , vorzugsweise auf 100 bis 150°C erwärmten Gasen, wie z. B. Luft oder Stickstoff, in Frage.

Als Telogene für die erfindungsgemäß nicht bevorzugt einstufige Polymerisation eignen sich Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekulares PTHF.

Zur bevorzugten Herstellung von PTHF-Estern (zweistufiges Verfahren) eignen sich Carbonsäureanhydride und/oder Carbonsäureanhydrid/Carbonsäure-Gemische. Unter diesen sind aliphatische und aromatische Poly- und/oder Monocarbonsäuren bzw. deren Anhydride, die 2 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, bevorzugt. Beispiele für bevorzugte Telogene sind Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Bernsteinsäure- und Maleinsäureanhydrid ggf. in Gegenwart der entsprechenden Säuren. Insbesondere ist Essigsäureanhydrid als Telogen bevorzugt.

Die bei der Verwendung der bevorzugten Telogene entstehenden PTHF-Carboxylate lassen sich mit verschiedenen Verfahren in PTHF überführen beispielsweise durch das in US 4,460,796 beschriebene Verfahren.

Andere Copolymere von THF lassen sich herstellen durch die zusätzliche Verwendung von cyclischen Ethern als Comonomere, die sich ringöffnend polymerisieren lassen, vorzugsweise drei-, vier- und fünfgliedrige Ringe, wie 1,2-Alkylenoxide, z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid, Oxetan, substituierte Oxetane, wie 3,3-Dimethyloxetan, sowie THF-Derivate wie 3-Methyltetrahydrofuran, 3,3-Dimethyltetrahydrofuran oder 3,4-Dimethyltetrahydrofuran, wobei 3-Methyltetrahydrofuran besonders bevorzugt ist.

Das Telogen und gegebenenfalls das Comonomer wird zweckmäßigerweise in THF gelöst der Polymerisation zugeführt. Da das Telogen zum Kettenabbruch bzw. zur Kettenübertragung in der Polymerisation führt, lässt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des Polymers steuern. Je mehr Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder des betreffenden PTHF-Derivates. Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung können PTHF, die betreffenden PTHF-Derivate bzw. THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 10000 Dalton gezielt hergestellt werden. Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF, die betreffenden PTHF-Derivate bzw. THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 500 bis 5000 Dalton, besonders bevorzugt von 650 bis 4000 Dalton hergestellt.

Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80 °C, vorzugsweise von 25 °C bis zur Siedetemperatur des THF, durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation nicht kritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird. Ausnahmen hiervon bilden Copolymerisationen von THF mit den leichtflüchtigen 1,2-Alkylenoxiden, die vorteilhafterweise unter Druck ausgeführt werden. Üblicherweise beträgt der Druck 0,1 bis 20 bar, vorzugsweise 0,5 bis 2 bar.

Das Eduktgemisch (Feed) aus THF und Telogen und/oder Comonomer wird dem Polymerisationsreaktor in einer Menge zugeführt, dass die Katalysatorbelastung 0,01 bis 3,0 kg THF/kg Katalysator * h, vorzugsweise 0,02 bis 1,5 kg THF/kg Katalysator * h und besonders vorzugsweise 0,04 bis 0,75 kg THF/kg Katalysator * h beträgt.

Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z. B. Stickstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, vorzugsweise wird Stickstoff verwendet.

Der Polymerisationsreaktor kann im geraden Durchgang, also ohne Produktrückführung, oder im Umlauf, also mit dem Führen eines Teils des den Reaktor verlassenden Polymerisationsgemischs im Kreislauf, betrieben werden.

Durch die bevorzugte Umlauffahrweise kann die für eine Fluidisierung des Katalysators geeignete Leerrohrgeschwindigkeit im Reaktor unabhängig von der Belastung des Katalysators eingestellt werden. Gleichzeitig ist über den Umlaufstrom eine effiziente Abfuhr der Reaktionswärme möglich. Das Verhältnis von Umlauf zu Zulauf ist üblicherweise kleiner oder gleich 200/1, liegt vorzugsweise bei 1/1 bis 150/1 und besonders vorzugsweise bei 5/1 bis 100/1. Für die bevorzugten Katalysatorpartikel auf Basis von säureaktiviertem Montmorillonit, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, WO_x/TiO_2 und/oder WO_x/ZrO_2 mit einem Volumen des einzelnen Partikels von 0,01 bis 100 mm^3 liegt die Leerrohrgeschwindigkeit bei 0,1 bis 200 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, vorzugsweise 0,5 bis 100 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$.

Die Konzentration des als Telogen eingesetzten Carbonsäureanhydrids in dem dem Polymerisationsreaktor zugeführten Eduktgemisch (Feed) liegt bei 0,03 bis 30 mol%, vorzugsweise bei 0,05 bis 20 mol%, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 10 mol%, bezogen auf das eingesetzte THF.

Wird zusätzlich eine Carbonsäure verwendet, so beträgt das Molverhältnis im Feed üblicherweise 1: 20 bis 1 : 20000, bezogen auf eingesetztes Carbonsäureanhydrid.

Werden zusätzlich Comonomere verwendet, so beträgt das Molverhältnis im Feed üblicherweise 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 40, besonders bevorzugt 1 bis 30 mol%, bezogen auf eingesetztes THF.

Die Polymerisationsreaktion kann in dem Fachmann bekannten Reaktortypen durchgeführt werden, bevorzugt sind Schachtreaktoren. Deren Verhältnis von Höhe zu Durchmesser kann an die angestrebten Reaktionsbedingungen (Leerrohrgeschwindigkeiten) in weitem Umfang angepasst werden. Eine Vergrößerung des Reaktordurchmessers im Bereich des Reaktorausgangs kann zu einer verringerten Strömungsgeschwindigkeit in diesem Bereich und damit zu vermindertem Katalysatoraustrag führen. Um eine gleichmäßige Fluidisierung des Katalysators zu Erreichen, ist am Reaktoreingang ein geeigneter Verteilerboden, z.B. ein Loch- oder Spaltsieb bzw. Spaltdüsen auf einem Tragboden, vorteilhaft, weiterhin kann der Reaktor Einbauten zur Wärmeabfuhr enthalten.

Das Anfahren des Polymerisationsreaktors kann mit dem oben beschriebenen Eduktgemisch erfolgen. Bevorzugt wird die Reaktion entsprechend der DE 102 42 286 mit einem Gemisch aus Polytetrahydrofuran, den Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofurans und/oder der Tetrahydrofuran-Copolymere, Tetrahydrofuran, gegebenenfalls Comonomer und mindestens einer Carbonsäure und/oder eines Carbonsäureanhydrids angefahren. Diese bevorzugte Anfahrweise reduziert die während der Anfahrphase auftretenden Änderungen von Temperatur und Viskosität der Reaktionslösung und erleichtert somit das Einstellen des erfindungsgemäßen Fluidisierungszustandes des Katalysators.

Zur Aufarbeitung des Polymerisationsaustrags kann es erforderlich sein, den in geringen Mengen anfallenden und aus dem Reaktor ausgetragenen Katalysatorabrieb beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugieren vom Polymerisationsgemisch abzutrennen, bevor der erhaltene Polymerisationsaustrag der weiteren Aufarbeitung zugeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es vorteilhaft und in einfacher Weise, während der Reaktion dem Reaktor Katalysator zu entnehmen bzw. frischen Katalysator hinzuzufügen. Damit kann das erfindungsgemäße Verfahren auch vorteilhaft mit

Katalysatoren betrieben werden, deren Einsatz im Festbett aufgrund beispielsweise schneller Desaktivierung nicht wirtschaftlich ist. Durch einen geeignet angepassten, ständigen Austausch des Katalysators ist es damit möglich, die Performance des in der Reaktion eingesetzten Katalysators über fast beliebig lange Zeiten konstant zu halten.

Der Katalysatoraustausch kann sowohl kontinuierlich als auch getaktet oder diskontinuierlich erfolgen. Es ist beim erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft möglich, ohne Entleeren des Reaktors und/oder Unterbrechung der Polymerisationsreaktion den Katalysatoraustausch vorzunehmen. Zum Ein- und Austrag des Katalysators eignen sich dem Fachmann bekannten Vorrichtungen.

Bei der Ausführungsform als expandiertes Fließbett kommen beispielsweise Schleusensysteme in Betracht. Durch geeignete Positionierung der Austragsvorrichtung können vorteilhafterweise bevorzugt kleinere oder größere Katalysatorpartikel dem System entnommen werden. Bei spezifisch schwereren Katalysatorpartikeln sammeln sich beispielsweise kleinere Abriebs- oder Zerfallsprodukte vorzugsweise im oberen Bereich des vom Katalysator eingenommenen Reaktionsvolumens und können dort entnommen werden.

Bei der Ausführungsform des Betriebs am Lockerungspunkt kommen neben Schleusensystemen z.B. auch Schneckensysteme wie Krählerwerke mit Förderschnecke in Frage. Da die makroskopische Durchmischung des Katalysatorbetts gering ist, können gezielt die Anteile des Katalysators mit der längsten Verweilzeit im Reaktor entnommen werden. Bei spezifisch schwereren Katalysatorpartikeln kann frischer Katalysator auf das Katalysatorbett gegeben werden, während am Boden der Katalysatorschüttung der verbrauchte Katalysator entnommen werden kann, was auch als Wanderbett-Fahrweise bezeichnet wird.

Die Aufarbeitung der besonders bevorzugten PTHF-Acetate bzw. THF-Copolymer-Acetate kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise wird nach destillativer Abtrennung von nicht umgesetztem THF und gegebenenfalls Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Comonomer das erhaltene PTHF-Acetat bzw. THF-Copolymer-Acetat

basenkatalysiert mit Methanol zu PTHF bzw. THF-Copolymer und Methylacetat umgeestert.

Gewünschtenfalls kann anschließend niedermolekulares PTHF und/oder Tetrahydrofuran Copolymer eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton destillativ abgetrennt werden. Üblicherweise können hierbei auch niedermolekulare cyclische Oligomere destillativ abgetrennt werden. Als Destillationsrückstand verbleibt PTHF bzw. THF-Copolymer mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 10.000 Dalton.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können nach ihrem Einsatz kontinuierlich oder diskontinuierlich regeneriert werden, beispielsweise durch Temperaturbehandlung, wie in der EP-A 0 535 515 beschrieben, und/oder durch Waschen des Katalysators mit wässrigen und/oder organischen Lösungsmitteln.

Die Erfindung wird nun in dem nachfolgenden Beispielen erläutert.

Beispiel

Ein säureaktiviertes Schichtsilikat (Bleicherde K10, Fa. Südchemie) wurde in einem Laborknetter mit Wasser für 30 min. intensiv verknetet, anschließend zu Strängen mit Durchmesser 4 mm extrudiert, getrocknet und bei 350°C calciniert. Die Stränge werden zerkleinert und eine Splittfraktion von 1,0 bis 1,5 mm ausgesiebt.

Ein zylindrischer 500 ml-Reaktor (Querschnittsfläche 24,4 cm²) wird mit 50 ml Stahlkugeln von ca. 2 mm Durchmesser und 170 ml des bei 140°C vorgetrockneten Katalysators befüllt. Anschließend wird der Reaktor auf ca. 40°C erwärmt und mit einer Mischung enthaltend ca. 63 Gew.-% Polytetrahydrofuran-Diacetat einer mittleren Molmasse (Mn) von ca. 1600 g/mol, 35 Gew.-% Tetrahydrofuran und 2 Gew.-% Essigsäureanhydrid von unten her geflutet. Die am Reaktorkopf ausströmende Flüssigkeit wird mit einer Kreislaufrpumpe dem Reaktor von unten wieder zugeführt. Bei einer Umpumprate von ca. 7 bis 8 l/h entsprechend einer

Leerrohrgeschwindigkeit von ca. 3 m/h bildet sich ein stabiles Fliessbett mit einer Katalysatorausdehnung von ca. 230 ml (bestimmt ohne Stahlkugeln) aus.

Anschließend werden in den Reaktor zusätzlich 17g/h einer Mischung von Tetrahydrofuran (96,5 Gew.-%) und Essigsäureanhydrid (3,5 Gew.-%) eingespeist, ein vergleichbarer Volumenstrom wurde am Kopf des Reaktors aus dem Umpumpkreislauf abgezogen. Die Ausdehnung des Katalysator-Fließbetts wird durch Nachregeln der Umpumprate bei ca. 230 ml gehalten. Zur Aufarbeitung des PTHF-Diacetats wurde das anfallende Reaktionsgemisch destillativ von nichtumgesetztem THF und Essigsäureanhydrid befreit. Nach Erreichen des stationären Zustands nach ca. zwei Tagen Laufzeit betrug die Eindampfrate ca. 60 %, das Molekulargewicht des PTHF-Diacetats M_n betrug ca. 1800 g/mol.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymer, -Diester oder -Monoester durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers und eines sauren heterogenen Katalysators auf Basis aktivierter Schichtsilikate oder gemischter Metalloxide in einem Fliessbett.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Expansionsfaktor des Katalysatorbetts $\leq 1,15$; vorzugsweise $< 1,10$ und besonders bevorzugt $< 1,05$ beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Expansionsfaktor des Katalysatorbetts 1,01 bis 4; vorzugsweise 1,05 bis 2, besonders bevorzugt 1,1 bis 1,5 beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Katalysator zumindest ein Oxid aus der Gruppe SiO_2 , TiO_2 und/oder ZrO_2 enthält, mehr bevorzugt auf säureaktiviertem Montmorillonit, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, WO_x/TiO_2 oder WO_x/ZrO_2 , insbesondere auf säureaktiviertem Montmorillonit, oder auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ basiert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Katalysator eine pyknometrische Dichte von 1,5 bis 10 g/cm^3 , vorzugsweise 2 bis 7 g/cm^3 , insbesondere 2 bis 4 g/cm^3 aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Porosität des Katalysators bei 0,05 bis 5 cm^3/g , vorzugsweise 0,1 bis 2 cm^3/g , besonders bevorzugt bei 0,2 bis 1,5 cm^3/g liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Katalysatorpartikel ein Volumen von 500 μm^3 bis 5 cm^3 , vorzugsweise von

0,0005 mm³ bis 1000 mm³, mehr bevorzugt von 0,01 bis 100 mm³, insbesondere von 0,1 bis 30 mm³ aufweisen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttdichte des Katalysators bei 250 bis 2500 g/l, vorzugsweise bei 400 bis 2000 g/l liegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchströmung durch den Reaktor von unten nach oben erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator oder Teile des Katalysatorvolumens kontinuierlich, getaktet oder diskontinuierlich aus dem Polymerisationsreaktor entnommen und/oder zugefügt wird, ohne dass hierfür ein Entleeren des Reaktors und/oder ein Unterbrechen der Polymerisationsreaktion erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Tetrahydrofuran in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden, vorzugsweise Essigsäureanhydrid, zu Polytetrahydrofuran oder Derivaten und Copolymeren davon mit Molekulargewichten von 250 bis 10000 Dalton, vorzugsweise 500 bis 5000 Dalton, insbesondere 650 bis 4000 Dalton, polymerisiert wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor im Umlauf betrieben wird und das Verhältnis von Umlauf zu Zulauf kleiner oder gleich 200/1, vorzugsweise 1/1 bis 150/1, insbesondere 5/1 bis 100/1 ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorbelastung 0,01 bis 3,0 kg THF/kg Katalysator * h, vorzugsweise 0,02 bis 1,5 kg THF/kg Katalysator * h und besonders vorzugsweise 0,04 bis 0,75 kg THF/kg Katalysator * h beträgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die

Leerrohrgeschwindigkeit bei 0,1 bis 200 m³/m²*h, vorzugsweise 0,5 bis 100 m³/m²*h liegt.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G65/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 03/002631 A (FISCHER ROLF-HARTMUTH ;SCHLITTER STEPHAN (DE); SIGWART CHRISTOPH () 9 January 2003 (2003-01-09) page 5, line 1 - line 5; examples A,B -----	1-14
Y	US 6 362 312 B1 (BECKER RAINER ET AL) 26 March 2002 (2002-03-26) claims; examples -----	1-14
Y	US 5 136 106 A (KING STEPHEN W) 4 August 1992 (1992-08-04) column 9, line 1 - line 15 -----	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2004

Date of mailing of the international search report

04/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitz, V

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 03002631	A	09-01-2003	DE	10130782 A1	02-01-2003
			WO	03002631 A1	09-01-2003
			EP	1404741 A1	07-04-2004
<hr/>					
US 6362312	B1	26-03-2002	DE	19801462 A1	22-07-1999
			AU	2617799 A	02-08-1999
			CN	1102159 B	26-02-2003
			DE	59905640 D1	26-06-2003
			WO	9936459 A1	22-07-1999
			EP	1047721 A1	02-11-2000
			ES	2200500 T3	01-03-2004
			JP	2002509169 T	26-03-2002
			TW	467919 B	11-12-2001
<hr/>					
US 5136106	A	04-08-1992	US	5025094 A	18-06-1991
			US	4727199 A	23-02-1988
			US	4873017 A	10-10-1989
<hr/>					

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 03/002631 A (FISCHER ROLF-HARTMUTH ;SCHLITTER STEPHAN (DE); SIGWART CHRISTOPH () 9. Januar 2003 (2003-01-09) Seite 5, Zeile 1 - Zeile 5; Beispiele A,B -----	1-14
Y	US 6 362 312 B1 (BECKER RAINER ET AL) 26. März 2002 (2002-03-26) Ansprüche; Beispiele -----	1-14
Y	US 5 136 106 A (KING STEPHEN W) 4. August 1992 (1992-08-04) Spalte 9, Zeile 1 - Zeile 15 -----	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmitz, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14790

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03002631 A	09-01-2003	DE 10130782 A1	02-01-2003
		WO 03002631 A1	09-01-2003
		EP 1404741 A1	07-04-2004
US 6362312 B1	26-03-2002	DE 19801462 A1	22-07-1999
		AU 2617799 A	02-08-1999
		CN 1102159 B	26-02-2003
		DE 59905640 D1	26-06-2003
		WO 9936459 A1	22-07-1999
		EP 1047721 A1	02-11-2000
		ES 2200500 T3	01-03-2004
		JP 2002509169 T	26-03-2002
		TW 467919 B	11-12-2001
US 5136106 A	04-08-1992	US 5025094 A	18-06-1991
		US 4727199 A	23-02-1988
		US 4873017 A	10-10-1989